Guide to Moisture Analysis

正しい据付
完璧な操作
迅速な測定
正確な結果

手順
基本的な原則

ハロゲン水分計による
水分率測定

目次

1. はじめに

水分は、医療品、プラスチック、食品など多くの製品の加工性、製品寿命、使用感、および品質などに影響します。そのため、水分率のモニタリングは非常に重要です。大半の物質は製造プロセスの効率を上げ、かつ最適な品質の製品を得るため、最適な水分量を含むよう、コントロールされています。さらに、一部製品においては水分含量がその製品の価格に影響するため水分含量の許容範囲を定めた法令もあります (例: スイス食品法)。

そのため、小売業者や製造業者は水分含量を測定する必要があります。水分含量測定は、製造プロセスをスムーズに、妨げなく行えるよう、信頼性が高い方法で、迅速に実施することが望まれます。水分含量を測定する迅速で正確な方法の 1 つとして、乾燥熱重量法を採用したハロゲン水分計があげられます: 計量したサンプルが、赤外線放射器 (ハロゲンランプ) で加熱されます。重量損失量を継続的に測定し、定義した終点に達すると乾燥が終了します。その重量変化量から水分含量が自動的に計算されます (3.1「測定方法」も参照)。

乾燥熱重量測定法では、加熱により水以外の物質も蒸発する可能性があるため、重量損失は水の損失のみによると考えることはできません。そのため、乾燥熱重量法では、水以外の揮発性物質も含めた、「水分」という用語が使われています (5. 「技術用語」を参照)。

2. ガイドブックの構成と内容

本ガイドブックは、ハロゲン水分計を使用した水分含量測定にお役立てください。水分計を使用する際に重要となる要点を提供し、迅速・確実・簡単な水分含量測定の実現をサポートします。

適切な据付方法、設置場所、お手入れ方法、サンプルの取り扱い法に加えて、このガイドブックでは、お客様のサンプルに対する最適な測定条件の設定方法を紹介します。これにより、ハロゲン水分計を使用して迅速かつ簡単、一般的手順 (例: 乾燥器を使用した乾燥減量法) によって測定した測定値と相関性を得る測定が可能です (3.3.1「メソッド開発」)。さらに、乾燥時に膜を生成する液体や物質など、特殊なサンプルの測定ににおいて、優れた結果を得るための方法も紹介します。

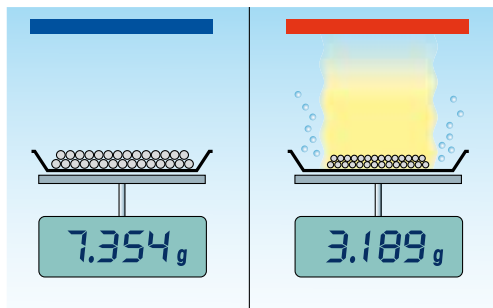
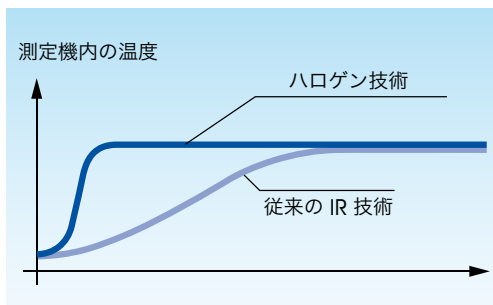
さらにこのガイドには、メソッドのバリデーション、使用例、および水分率測定における他手法との簡単な比較についての情報もご提供します。

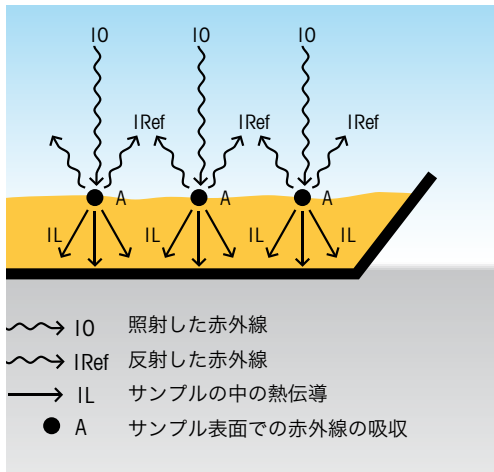
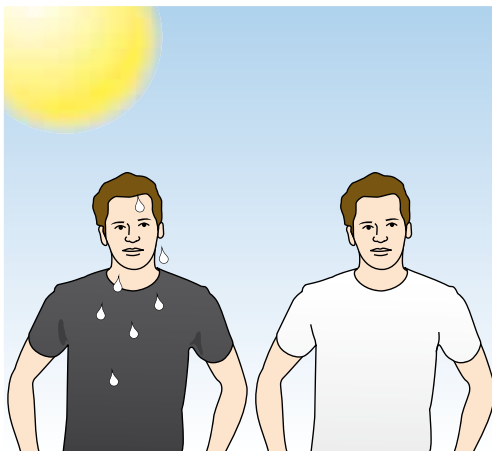
3. ハロゲン水分計による水分率測定

3.1. 測定方法

この項では、ハロゲン水分計を使用して水分量を決定する方法について説明します。乾燥方法 (放射熱を使用してサンプルを加熱) 、スイッチオフ基準についても本項で紹介します。

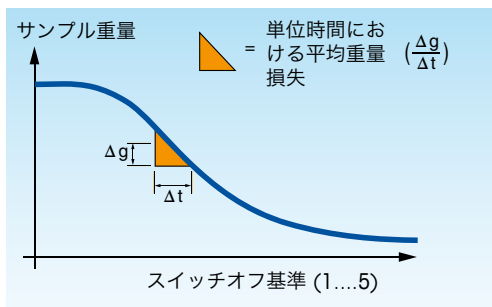
ハロゲン水分計

ハロゲン水分計は乾燥熱重量の原理に従って作動します。つまり、サンプルの開始重量を測定し、その後ハロゲンランプによってサンプルが乾燥され、その間、内蔵の天びんが継続的にサンプル重量を計量します。重量減少量を水分含量として測定します。

ハロゲンランプを使用して乾燥する方法は、赤外線による乾燥方法をさらに発展させたものです。加熱部はハロゲンガスを満たしたガラスパイプで構成されています。そのためハロゲンランプの質量は、従来の赤外線型の質量に比べて非常に軽くなります。これにより、最高熱出力までの到達が速くなり、かつ優れた制御性が実現しました。金めっきを施した反射体と組み合わせると、サンプルの表面全体への最適な (均等な) 熱放射が保証されます。これは再現性のある結果を得るために不可欠です。

乾燥プロセス

対流によってサンプルを加熱し、長期間乾燥させる従来の乾燥器による乾燥とは異なり、ハロゲン水分計では、サンプルはハロゲンランプからの赤外線 (熱放射) を吸収します。その結果、迅速なサンプル加熱が実現します。

物質によってエネルギーの吸収特性は異なります。それらは主にサンプルの色や原料特性によって決まります。そのため、サンプルは同質で粒状が均一であることが望まれます。通常、なめらかで明るい色の表面は赤外線を反射しやすいため、より少ないエネルギーしか吸収できず、サンプル温度の上昇も小さくなります。このように、サンプルのエネルギー吸収特性はサンプル温度変化に大きく影響します。

次の例を考えれば、この吸収効果をよく理解できるでしょう: 黒色のシャツを着て太陽の光を浴びると、白色のシャツを着ている場合よりもずっと暖かくなります。暗い色のサンプルには、明るい色の物質よりも少し低い温度設定をする必要があります。

スイッチオフ基準

スイッチオフ基準 (AK) とは、ハロゲン水分計による測定を自動停止し、測定結果を表示する点のことです。ハロゲン水分計には 2 種類のスイッチオフ基準があります: 乾燥時間によって制御するタイプと単位時間あたりの平均重量損失量によって制御するタイプです。水分計に内蔵した天びんにより、乾燥中に減少するサンプルの重量を継続的に測定します。平均重量損失量 (Δ g) が一定の時間内 (Δ t) に定義された値より低くなった点で乾燥が停止し、最終結果が表示されます。スイッチオフ基準は、あらかじめ定義されている 5 つのスイッチオフ基準から選択することができます。さらに、HR83 ハロゲン水分計ではユーザー自身が時間と重量を選択することもできます（フリースイッチオフ基準）。

AK 1 (1 mg/10 秒):	迅速に測定したい場合に適している
AK 2 (1 mg/20 秒):	中間レベル
AK 3 (1 mg/50 秒):	標準設定、大半のサンプルに
AK 4 (1 mg/90 秒):	中間レベル
AK 5 (1 mg/140 秒):	乾燥に時間を要し、水分含量が低いサンプルに (例: プラスチック)

スイッチオフ基準は、測定時間および測定精度に影響します。AK 1 を選択すると最も速く乾燥しますが、多くの場合その時点では乾燥は完全に終了しておらず、繰り返し性が低下します。適切なスイッチオフ基準を選択することにより、測定結果に求められる精度を保ちながら測定時間を最短にすることができます。

3.2. 据付

3.2.1. ハロゲン水分計の設置場所

水分計は高精度の計量が伴うため、正確さと繰り返し性は機器の設置場所と密接に関係しています。水分計を最適な環境で使用するよう、以下のガイドラインを遵守してください:

計量テーブル

- 安定している (研究室のテーブル、ストーンベンチ)
  計量テーブルはその上で作業を行う際に、たわまず、可能な限り振動を伝えないものを使用してください。

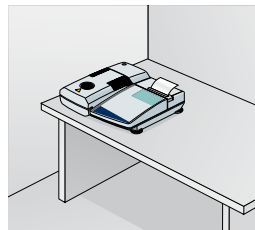
ヒント: 対振動アダプタを使用して、設置場所の周囲条件に機器を適応させることができます。例えば、振動の多い環境では対振動アダプタを高に設定してください。

- 耐磁性 (鉄板は不可)
- 壁または床への設置
  計量テーブルは床に設置するか、壁に固定することができますが、両方に接触することは避けてください。両面からの振動が伝わるため、計量値が安定しません。

計量テーブルは、テーブルによりかかったり、作業台に上ったりしても計量値が変化しないほど安定している必要があります。

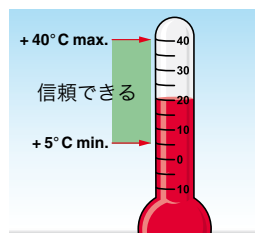
作業部屋

- 振動なし
- 通風なし

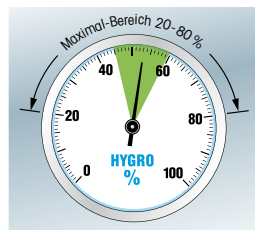
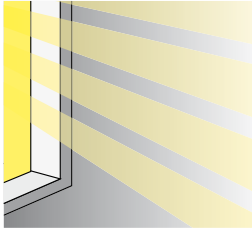
計量台は極力部屋の隅に設置してください。建物の中で最も振動の少ない場所です。

水分計周辺のスペース

- 機器の周囲に十分な空きスペースを取り、熱の蓄積や異常加熱を防いでください (水分計の上には、約 1m の空きスペースを確保してください)。
- 可燃性物質から十分な距離を取ってください。
- 他の高感度の計測機器から十分なスペースを取ってください。

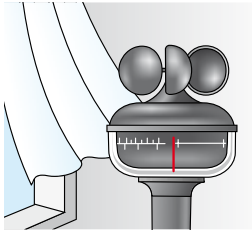
温度

- 室温を可能な限り一定に保ってください。
  計量結果は温度の影響を受けます!
- 水分計はヒーターや窓のそばに設置しないでください (熱放射)。

周囲の湿度

- 周囲の相対湿度 (% RH) は 45 ～ 60% の間が理想です。測定可能範囲は、20 ～ 80% RH です。それより上または未満では、決して天びんを操作しないでください。

一部のサンプルは非常に吸湿性が高く、水分を周囲の空気から吸収します。そのため、測定結果の繰り返し性を高めるためには、周囲の相対湿度を可能な限り一定に保つ必要があります。

光

- 可能であれば、水分計は、窓の無い壁際に設置してください。直射日光 (= 熱) は計量結果に影響します。

> 注記: ハロゲンランプによって加熱されるサンプルルームに比べて、計量セルはアクティブ冷却によって熱からしっかりと遮断されています。その一方で、計量セルの側面は熱放射から保護されていないため、直射日光は計量結果に影響を及ぼす可能性があります。

空気の流れ

- 空調設備およびコンピューターや研究室用大型機器など換気装置の付いた機器から出る空気の流れに接する場所に、水分計を設置しないでください。
- 水分計をラジエーターから十分離れた場所に設置してください。温度の影響と空気の流れの発生は、計量結果に影響します。
- 水分計をドアの隣に設置しないでください。
- 人の往来の激しい場所は避けてください (通風)。
- 通風を避けるため、可能であれば窓を閉めたままにしてください。

3.2.2. 起動

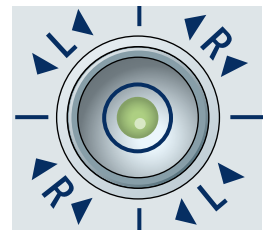
ハロゲン水分計は、非常に高精度の計測機器です。以下に記載するアドバイスを遵守することで、信頼性の高い結果を得るための良い土台を築くことができます。

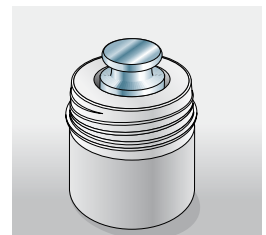
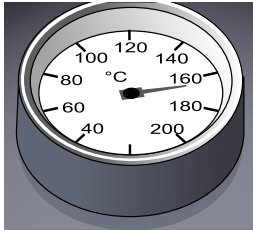
スイッチを入れる

- 機器の内部回線が熱平衡の状態にするため、水分計は常に電源につないだ状態にしてください。
- 機器のスイッチをオフにするには、オン/オフボタンを使用してください。水分計はスタンバイモードになり、電子機器には引き続き電力が供給されます。

ヒント: 初めて電源に接続した際には、測定前に順応期間として 30 分以上取ることを推奨します。

水平調整

- 水分計は必ず水平に調整してご使用ください。
  機器には、正確に水平にするために、水平調整脚と水準器が備わっています。水準器の中心に泡がある場合、その機器は水平です。
- 機器が安定していること確認してください。

調整

- 天びんおよび加熱モジュールを定期的に調整してください。特に以下の場合に調整してください。
  - 水分計を初めて使用するとき
  - 設置場所を変更した後
  - 室温に大きな変化があった後
  - 水平調整の後 (天びんのみ)

- 取扱説明書に従って機器調整してください。
- 調整の頻度は、ユーザーの要求品質および安全性リスクによって決まります。

ヒント: 校正証明書付きの分銅と温度計を使用してください。これが計測機器のトレーサビリティを保証する唯一の方法です。

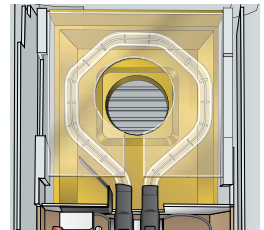
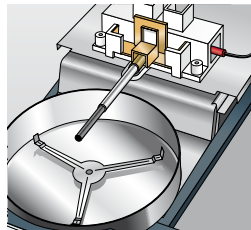
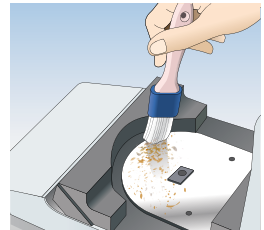
IPac Moisture

メトラー・トレドでは、IPac Moisture を使用して、機器の設置、調整、適正な測定条件設定実施をサポートするサービスを提供しています(有償)。IPac Moisture には、校正証明書、ユーザーへの取扱い説明および定期試験に関する推奨などを含んでおり、水分計の即時使用と信頼性の高い日常使用をお約束します。

3.2.3. 日常点検

正確な計測結果を得るために、以下の手入れ、校正間隔、
およびメンテナンスについて遵守してください:

水分計の手入れ

- サンプル皿部を清潔に保ってください (例: ブラシを使用する)。
- 加熱モジュールの温度センサおよび保護ガラスの汚れを落としてください (詳細については、取扱説明書をご覧ください)。
- 機器およびサンプル皿部の汚れを落とすには、中性洗剤 (例: ガラスクリーナー) を使用してください。
- 反射体層が損傷した場合は、ハロゲンランプの反射体を交換してください。

校正とメンテナンス間隔

- 定期的に校正 (検査) を行い、必要に応じて加熱モジュールを調整することにより、機器のライフタイムを通して一貫して再現可能な熱出力を得ることができます。また、計測結果を同一モデルの他の機器の計測結果と比較することができます。そのため、計量ユニットおよび加熱モジュールの点検、校正を行う際の頻度を定義することをお勧めします (リスクに応じて決定)。
- メトラー・トレドのサービスチームによって行われる年に一度のメンテナンスは、ハロゲン水分計の品質、測定精度および価値の保持をサポートします。

ヒント: ハロゲン水分計 HR83 では、調査、テスト温度を 50 ~ 180℃の間で自由に選択することができます。これにより、ご指定の乾燥温度 (例: 130℃) で熱出力をテストすることができます。

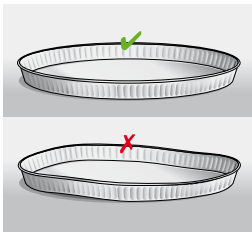
www.mt.com/smartcal

3.2.4. サンプルの取り扱い

安全宣言

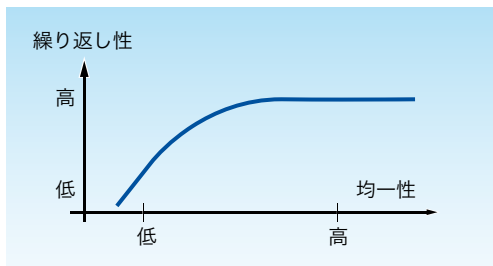
- 一部のサンプルは、人体に有害であったり物体を損傷したりする恐れがあるため、特別な注意が必要です。可燃性、爆発性、毒性、または腐食性の物質、および乾燥や加熱によりそれらの物質が発生するサンプルが挙げられます。
- 決して可燃性または爆発性の物質を乾燥させないでください。疑わしい場合は、サンプル容量を少量にして (最高 1 グラム) 低温で加熱してください。
- リスク分析をしてください (例: サンプルの爆発性、可燃性、毒性、および腐食性のリスク、また加熱したときに発生する蒸気のリスクに関して)。
- 必要な場合はダクトの中で作業してください (調整はダクト内で実施してください)。

警告: ハロゲンランプの表面温度は測定温度より高くなっています。そこを可燃性の蒸気が通過すると、発火する恐れがあります。
注記: 前述の危険なサンプルを使用して発生した損害に関しては、ユーザーがすべての責任を負うことに注意してください。

サンプル皿

- 水分率測定には清潔なサンプル皿のみを使用してください。
- 変形したサンプル皿は使用しないでください。

ヒント: 使い捨てのアルミニウム製サンプル皿を使用することで、前回のサンプル残留物や洗浄剤の影響の無い、信頼できる測定が保証されます。また、強化アルミニウム製サンプル皿も利用可能です。乾燥中に収縮し皿を変形させる恐れのあるサンプルに適しています。
使用済みの皿は適切に廃棄してください。

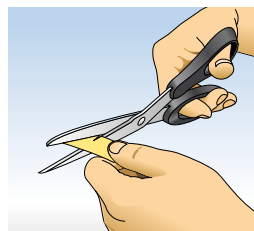
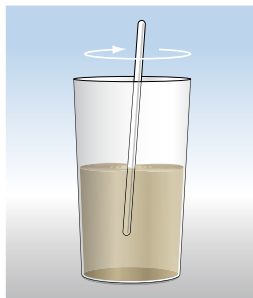
サンプルの採取

サンプルの採取方法は、測定結果の繰り返し性に大きな影響を与えます:

- 容器内全体が均一になるようにする
- まず容器全体を混ぜ合わせ撹拌するなどして、均一性を確保してください。
- 十分なサンプルを採取する
- サンプル採取時には、水分の付着や蒸発を避けるため、すばやく作業する
- すぐに測定を行わない場合: 密閉式の容器に空気量が極力少なくなるよう、できるだけ多くサンプルを入れて保存してください

サンプルの準備

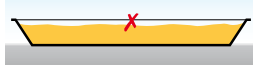
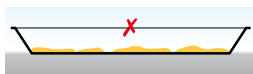
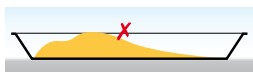
サンプル採取後に正しい方法でサンプルを準備することは、再現性のある信頼できる結果を得るためのもう一つの鍵です。

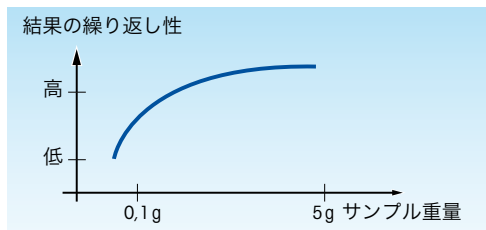
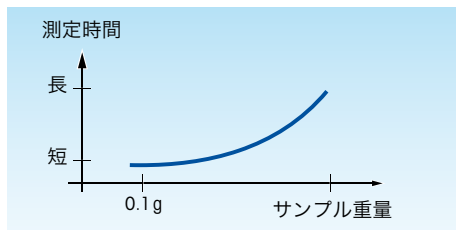
- 粒子サイズは極力均一にしてください。
- 必要なら、サンプルを砕くことでサンプルの表面積を増やしてください。水分がより良好に、より速く蒸発します (水分がサンプル表面へより早く拡散されます)。
- この段階でサンプルを加熱すると、準備中に水分が失われるため、加熱しないでください。

乳鉢やグラインダー (水冷式) を使用したり、単に切断するなど、機械的に押しつぶすことも効果的です。

ヒント: 表面積を増やして水分の乾燥を速めるために、ファイバーフィルターを使用することも効果的です。

サンプルの添加方法

サンプルをサンプル皿上に均等に添加することで、測定するサンプル全体が均等に加熱され、サンプルから水分が均等に蒸発されます。これにより再現性の高い結果を得ることができます。

- サンプル皿に加える前に、再度、サンプル表面の一部の分量を注意深く混ぜ合わせてください。

- 繰り返し性を高めるために、常に同量のサンプルを使用してください。

- 適正な量のサンプルを使用してください。皿の表面全体がサンプルで薄く均等に覆われるようにしてください。

- サンプルは、皿上に均等に広げてください (偏りがないようにする)。

サンプル重量による、繰り返し性と測定時間への影響:

サンプル重量が重ければ重いほど、より多くの水分が蒸発し、水分率測定により長い時間を要します。サンプルの容量が大きすぎると、加熱が不均等になり、結果は非常に不正確になります。一方で、サンプル重量が軽ければ軽いほど繰り返し性も低下します (より高い標準偏差):

2g のサンプルの標準偏差[1]: 0.05%
10g のサンプルの標準偏差[1]: 0.01%

[1]分解することなく、毎回すべての水分が取り除かれる理想的なサンプルを想定した場合 (例: 湿った砂)。測定結果の偏差は物質固有の不確定要素および機器 (この場合は HR83) 自体の繰り返し性に依存します。現実には、一連の測定（理想的でないサンプルの場合）で生じる測定結果の違いは、表に示した値より大きい場合があります。

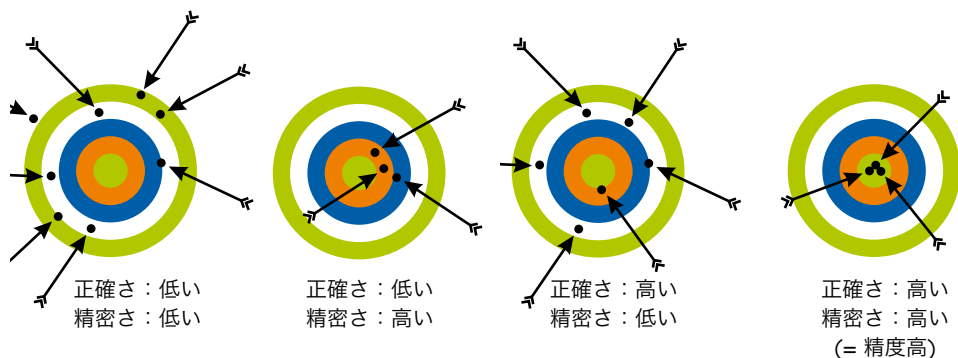
3.3. メソッド開発と特殊なサンプル

ハロゲン水分計はユーザーにとって扱いやすい測定機器で、サンプルの水分含量を迅速にまた容易に測定することができます。たいていの場合、水分含量を測定する方法は、法律や商取引において慣例的に使用されている基準、または企業の手順書などによって定められています。一般的には、オーブン法または Karl Fischer 滴定が、標準的方法として使用されています。

その場合、ハロゲン水分計は、標準法と同様の結果を得ることが必要です。標準法と同等の結果を得るには、乾燥温度、乾燥プログラム (3.1「測定方法」を参照) およびサンプル重量などハロゲン水分計の各種設定や、サンプルの取り扱い方法を調整する必要があります。これをメソッド開発と呼んでおり、前述のパラメータはメソッドを表しています。基本的にはメソッドは使用される物質によって決まりますが、一般的には同一のメソッドが多くの物質に利用可能です。

次の章では、メソッド開発を実施する基礎的な方法について説明します。その後に、特殊なサンプルを使用して正確な測定結果を得る方法についてご紹介します。

しかし、標準法を実施しておらず、基準値を持っていない場合もあるでしょう。その場合のメソッド開発の目的は、再現可能 (正確) な測定結果を得られるパラメータを発見し、それを使用してサンプルの品質を評価できるようにすることです。

3つの観点から測定条件を適正化することができます。それは、正確さ、繰り返し性、そして測定時間です。この図では、精度、正確さ、および精密さという語について説明しています。

3.3.1. メソッド開発

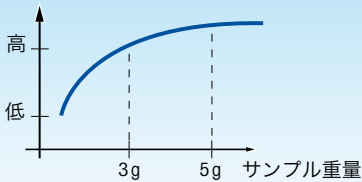
- 「3.2 据付」の章に記載した基本要件に注意してください。
- さらに、メソッド開発は短時間にすることをお勧めします。これにより、サンプルは測定途中で変化することがなく、そのため測定結果に影響しません。
- メソッドの開発は、水分計が設置されている場所で行うのが最善です。
- サンプルの採取や準備に関して、標準法 (通常はオーブン法) と同じ方法で行ってください。
- サンプルの取り扱い方法に注意してください (3.2.4「サンプルの取り扱い」を参照)。

1. 最初の測定: 基準値への到達

メトラー・トレドが開発した既存のメソッドを探してください。この情報から、最初の測定に適用できる測定条件を設定します。

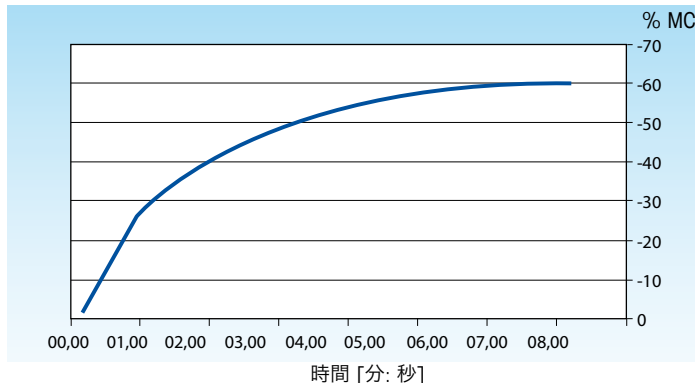
- すでに類似のサンプルに対するメソッドを持っていらっしゃいますか?
- 多数の既存メソッドが保存されているメトラー・トレドのアプリケーションデータベースを参照してください。

▶ **www.mt.com/moisture-methods**

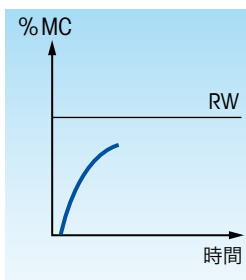
類似のサンプルが見つかったら、最初の測定にそのメソッドのパラメータを使用してください。類似のメソッドが見つからない場合、以下の基本的な設定を使用してください:

- 標準乾燥
- 温度:
  1) オーブン法の設定温度
  2) オーブン法の測定条件が無い場合: 有機 (温度による変化が起こりうる) サンプル: 105℃、無機 (温度による変化がおこらない) サンプル: 150℃
- スイッチオフ基準 3 (1 mg/50 秒)
- 3 ～ 5g のサンプル (サンプル皿に均等に広げる)

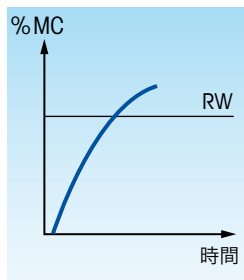
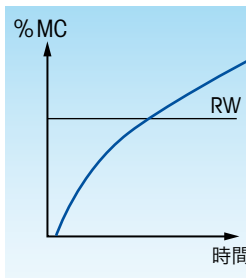
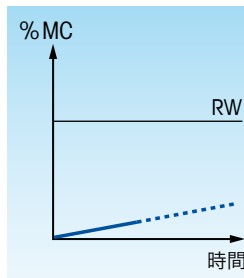
最初の測定を行い、測定結果を記録してください。

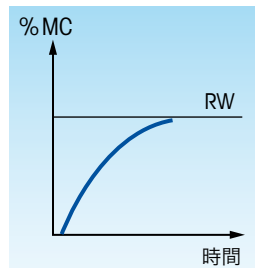
ヒント: 3.3.2「特殊なサンプル」に記載されている液体サンプルなど特殊なサンプルについての注意事項、および 3.2.4「サンプルの取り扱い」に記載されている安全宣言を参照してください。

ヒント: 乾燥曲線をグラフ化するために結果を表に入力するという煩わしい作業を行わなくても、LabX Direct Moisture などのソフトウェアを使用すれば測定中に水分値を PC へ転送することができます。データは直ちに乾燥曲線として表示されます。

2. 測定結果の分析

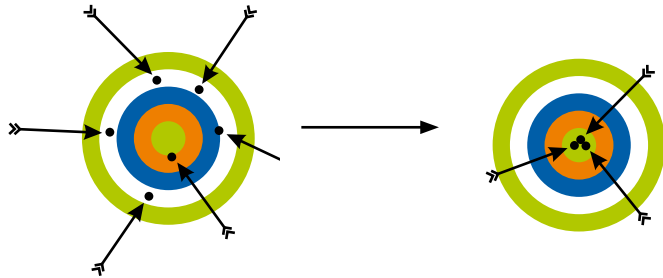
- サンプルを見て評価してください: 極度の変色や溶解は設定温度が高すぎることを示しています。
- 結果を読み取り、乾燥曲線を見て、測定結果を評価してください。

RW = 基準値

値が基準値未満になっています: 設定温度を上げてください。

%MC
RW
時間

基準値を超えています: 設定温度を下げてください。

水分計のスイッチがオフにならない。分解反応が起きているため、スイッチオフ基準が満たされていません: 設定温度を下げてください。

スイッチオフ基準が満たされていません。水分が全く蒸発していない、またはわずかな水分のみが非常にゆっくりと蒸発しているため、測定が停止しました: 温度を上げてください。

%MC
RW
時間

基準値に達するまで、温度を調節してください(正確さ)。

適切なメソッドが見つかったら、3 回測定を行い、平均値と標準偏差を計算するなどして、繰り返し性を確認してください。

3. 精密さの最適化

- 水分率の低いサンプルについては特に、サンプル量を増やしてください。
- サンプルの採取および準備を最適化してください。特に、サンプルを均一にしてください。
- より正確なスイッチオフ基準 4 (1 mg/90 秒) または 5 (1 mg/140 秒) を使用してください。

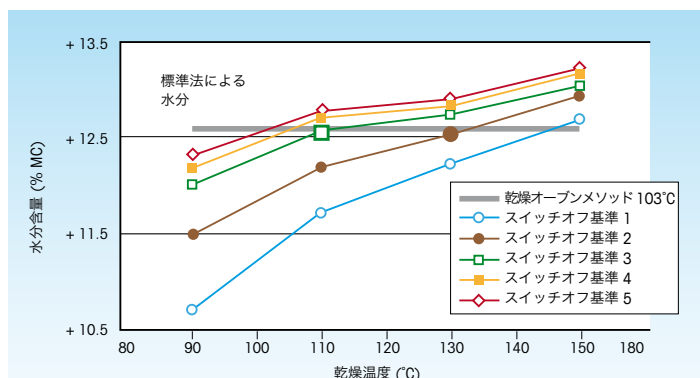
4. スピードの最適化

以下の情報は、測定結果をより速く得るのに役立ちます。ただし、それらは結果の精密さにも影響する可能性があります:

- サンプル重量を減らしてください。
- サンプルの表面積を増やしてください。
- 水分含量が 30% を超える場合は、高速乾燥を使用してください。
- HR83 によるステップ乾燥も、高速乾燥と同様に使用することができます。このプロセスの利点は、ユーザーが設定温度と延長時間を希望どおりに選択できることです。

テスト測定

上位モデルの HG63 と HR83 は、テスト測定機能およびオートメット機能 (HR83 のみ) が搭載されています。これらの補助機能は、ユーザーが適切なスイッチオフ基準を見つけられ

るようサポートします。乾燥時の設定温度とサンプル重量を選択し、テスト測定を実行してください。印刷されたレポートは、各スイッチオフ基準に達したタイミングと、その時点での測定結果を示します。このテスト測定を異なる設定温度で実行すれば、特定の設定温度で基準値に達することのできる、適切なスイッチオフ基準を確立することができます (グラフを参照)。

上記の例では、きめの細かい小麦粉に対して 4 つの異なる温度でテスト測定した時の、スイッチオフ基準、乾燥温度、水分含量の関係を示しています。目標は、オーブン法により 103℃ の温度設定で基準値 (測定結果) に達することです。下表より、設定温度が 90℃ では低すぎ、150℃ では高すぎることは明らかです。5 つの曲線が基準線と交差する各点により、設定温度とスイッチオフ基準の組み合わせの最適な設定条件が分かります。下図の場合、例えば 110℃ とスイッチオフ基準 3、または 130℃ とスイッチオフ基準 2 です。通常、スイッチオフ基準 3 および 4 は、容易に繰り返し性の高い結果が得られます。スイッチオフ基準 2 は、測定時間が繰り返し性よりも重要な場合にのみ使用します。

オートメット機能 (HR83 のみ)

オートメット機能は、テスト測定をさらに発展させたものです。この機能では、「Target」ボタンを使用して基準値 (標準法の測定結果) を入力すると、選択された温度に対して適切なスイッチオフ基準を機器が自動的に決定します。この点が、測定結果と基準値が最も正確に一致するポイントとなります。これはフリースイッチオフ基準「F」と定義されます。精密な水分率測定が期待できることがわかる場合にのみ、オートメット試験測定は「F」スイッチオフ基準を指定します。そのため、F スイッチオフ基準の範囲は、1 mg/20 秒から 1 mg/180 秒の間に限定されます。

ヒント: 同一温度であっても測定結果がわずかに異なる場合があることから (サンプルの均等性、サンプルの重量)、メソッド開発に際しては、オートメット試験測定を繰り返すことをお勧めします。その後、これらのプロセスから算出される平均値は、メソッド固有スイッチオフ基準 F として保存することができます。

ヒント: 目標値に達してもスイッチオフ基準が 1 mg/20 ～ 180 秒の範囲にない場合は、最適な設定温度が選択されていません。「F」が 1 mg/20 秒未満の場合、温度を下げることをお勧めします。「F」が 1 mg/180 秒より高い場合、スイッチオフ基準 5 によって適切な近似値が得られるか、または乾燥温度を上げた方が良いかのどちらかです。目標値に達しない場合、乾燥温度を上げることで好ましい結果が得られる場合があります。

3.3.2. 特殊なサンプル

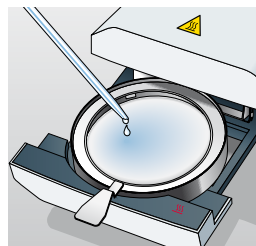
サンプルによっては、迅速・正確な水分測定のために、特別な処理が必要です。この項には、その種のサンプルを使用した水分量の測定を実施する方法についてご紹介します。

ペースト状、油脂性および溶解状のサンプル

- ファイバーフィルタを使用して、サンプルの表面積を増やしてください。
- サンプル皿とフィルタの重量を風袋引きし、サンプルをその上にのせます。

物質に含まれる液体を、フィルタの毛細管を通してフィルタ全体に均等に広げます。これによりサンプルの表面積が増加し、より容易にまた迅速に水分を十分に乾燥させることができます。

液体および非常に湿ったサンプル

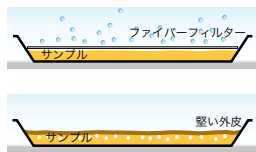
- ファイバーフィルタを使用してください。
- サンプル皿とフィルタの重量を風袋引きし、サンプルをその上にのせます。
- 高速乾燥は水分含量の非常に多いサンプルに適しています (> 30%)。このモードでは、測定時間を短縮するため、3 分間にわたって設定温度を 40% 上回る温度で加熱します。
- ステップ乾燥 (HR83 のみ) は、高速乾燥の代替手段として使用できます。この方法では、温度上昇の持続時間および設定温度を自由に選択できます。

表面張力により、液体サンプルはサンプル皿上でしばしば水滴を形成します。この状態では蒸発は限定された液体表面積からしか発生しないため、乾燥が妨げられます。このようなサンプルはファイバーフィルタを使用して広範囲に広げることで、測定時間はしばしば半分に短縮され、より良好な繰り返し性も得られます。

MC<1%

水分含量の非常に少ないサンプル

- サンプル重量を十分に大きくしてください (例: 20 ～ 30 g)。
- 水分が非常にゆっくりしか蒸発しない場合、スイッチオフ基準 5 (1 mg/140 秒) を使用してください。
- 高分解能 (0.1 mg) モードを選択してください (HR83 のみ)。
- プレヒーティングを選択してください (HR83 のみ)。
- サンプル皿をプレヒーティングで 1 分間加熱し、その後に風袋引きをしてください。これにより結果の繰り返し性が向上します。

皮膜を形成し温度に敏感な物質

- 緩速乾燥プログラムを選択してください。
- ファイバーフィルタを使用してください (フィルタとサンプル皿の重量を風袋引きし、その後フィルタでサンプルを上から覆います)。

これにより、乾燥前のサンプルはファイバーフィルタで覆われるため、IR 放射から遮断され、直接の加熱燃焼を避けることができます。これによりサンプルはよりゆっくりと加熱されることになります。緩速乾燥 (目標温度への低速加熱) を使用することで、この効果が高まります。皮膜や堅い外皮は水分の蒸発の障害となるため、このモードが効果的です。堅い外皮の形成は、サンプルをファイバーフィルタで覆い緩速乾燥を行うことで防ぐことができます。

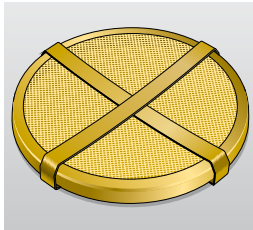
糖分を含むサンプル

- それほど高くない温度を設定してください。高レベルの糖分を含むサンプルは表面がカラメルになり (約 110℃ 以上)、水分の蒸発を防ぐ要因になります。
- 緩速乾燥を使用してください。

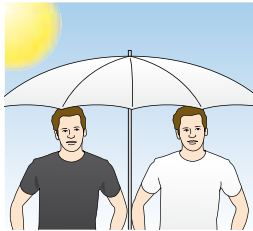
揮発性の高い成分を含むサンプル

- 手動スタートで作業してください。
- 必要に応じて、緩速乾燥を使用してください。
- 蒸気が有毒であれば、リスク分析を実行し、ダクトの下で作業してください。
- 可燃性の高いサンプルまたは蒸気の場合、リスク分析を実行し、場合によってはハロゲン水分計を乾燥に使用しないでください。
- サンプルのフィードを均一にして (測定開始前の計量期間は常に同じにする) 繰り返し性を向上させてください。

溶剤を含んだ可燃性の高いサンプル (安全宣言に注目してください。3.2.4 「サンプルの取り扱い」を参照) は乾燥プロセスを開始する前に重量が軽くなる場合があります。これにより結果がゆがめられます。そのため、サンプルフィードから生じる偏差が可能な限り小さくなるように、サンプルは常に同じ速さでフィードされる必要があります。

サンプルの高速加熱およびそれに伴う高速蒸発によっても、サンプル皿の下に結露が生じる場合があります。手動スタートや緩速乾燥を使用することで、結露レベルおよび可燃性の高い蒸気の濃度を低下させることができます。

大型または膨脹するサンプル

- テキスタイル用サンプル皿 (HA-CAGE)をご使用ください。

膨脹するサンプルや繊維などのかさばるサンプルの場合、ハロゲン水分計の周囲の部分に接触して不正確な測定結果が出る場合があります。そのようなサンプルを乾燥させるには、サンプルケージを使用することをお勧めします。

不均一に着色されたサンプル

- サンプルをファイバーフィルタで覆ってください。

吸収特性が異なるため、サンプルの部分によって加熱のレベルが異なります。ファイバーフィルタによって均等に加熱することができます。

プラスチック細粒

- 高分解能 (0.1 mg、HR83 のみ)
- プレヒーティング (100°C)
- ステップ乾燥 (第 1 ステップ: 5 分、第 2 ステップ: 0 分)
- スイッチオフ基準 5
- サンプル重量 30 g
- アルミニウム製サンプル皿を 1 分間プレヒーティングした後、風袋引きをしてください。

通常プラスチック細粒は、加工の際に (例: 射出成形) 非常に低い水分率 (例: 0.1%) に抑える必要があります。そのため、良好な繰り返し性を得るには、サンプル重量を増やすこと (例：30g) が必要です。プラスチックは水分を非常にゆっくり蒸発させるため、ステップ乾燥を使用します。水分率が

低いため、スイッチオフ基準がアクティブになることなく加熱されるよう、第1ステップは5分間を設定します。第 2 ステップは不要なため、0 分に設定されています。スイッチオフ基準がアクティブになるのは、これらの 2 つのステップが完了した後になります。従って、ステップ乾燥を使用することで、乾燥途中での測定の中断を防ぐことができます。

3.4. メソッドバリデーション

ハロゲン水分計による測定が標準法と同じ値が得られることを実証する必要がある場合、以下の情報が役立ちます。実行可能な手順を、エチルセルロースを例にして説明します。お客様によって、検証項目は異なる場合があります。

1.) メソッド開発を実施し、サンプルの水分含量を正確に測定できるパラメータを決定してください。言い換えると、標準法の測定結果 (この場合はオーブン法) を参照にして、相関の取れる結果を入手してください。

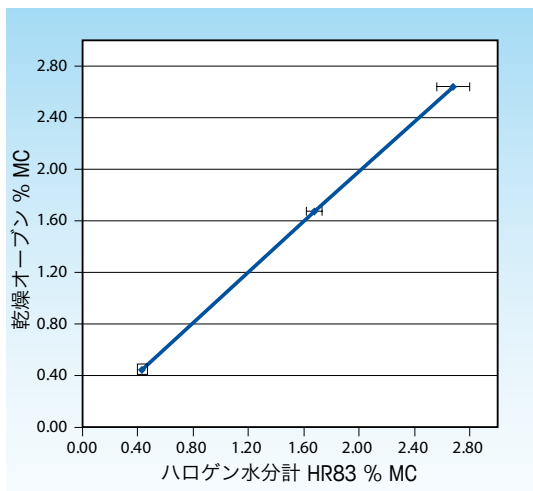
	乾燥オーブンメソッド 米国/欧州薬局方適合	ハロゲン水分計 HR83
サンプル重量	1 g	1 g
温度	105°C	105°C
乾燥プログラム	-	標準
スイッチオフ基準	-	5
水分含量		
(平均値、n = 6)	1.68%	1.68%
標準偏差	0.01%	0.03%

2.) 特定の範囲について、直線性を確認してください。

メソッド開発時に使用したサンプルとは異なる水分量が含まれている別のサンプルでも、ハロゲン水分計が標準法と同じ値が得られることを実証する必要がありますか?

その場合は、先程と異なる水分率のサンプルを準備してください。この例では、ひとつはエチルセルロースを水分率 0.4% まで乾燥させ、別のエチルセルロースは水分率 2.6% まで湿らせます。

次に、それらのサンプルの水分含量を、標準法とハロゲン水分計両方で測定します。両方法の結果の平均値および標準偏差を計算し、結果がお客様のプロセスにおいて許容範囲内かどうかを評価してください。以下に示すような図を利用することができます。

検証グラフは、HR83 で記録された水分率測定の結果がオーブン法で得られた値と一致することをはっきりと示しています。しかも、この結果は最高で 10 倍速く得られました。

3.5. 使用例

この表では (以降のページに説明が記載されています) 医薬品、食料品、およびプラスチック産業など、ハロゲン水分計を使用する代表的なサンプルから選択したメソッドを示します。メトラー・トレドによって開発されたその他のメソッドも、オンラインのアプリケーションデータベースで見つけることができます: ▶ **www.mt.com/moisture-methods**

標準法

	標準法	サンプルの準備	手順	サンプル重量 [g]	設定温度 [°C]	結果平均 [水分 %]	標準偏差	測定時間 [分]
医薬品								
エチルセルロース	TS	8	a	1	105	1.68	0.01	120
コーンスターチ	TS	8	b	1	130	11.47	0.05	90
ゼラチン	TS	8	b	1	105	11.57	0.03	120
ゼラチン	TS	8	b	1	105	11.57	0.03	120
食品								
りんご果汁	TS	9	a	10	103	88.94	0.05	180
バター	TS	10	a	2	102	15.13	0.07	240
牛肉	TS	11	a	5	102	74.95	0.02	240
米	TS	12	a	5	131	11.29	0.10	90
粉末ココア	TS	13	a	5	102	3.02	0.01	240
チップス	TS	14	a	5	102	1.03	0.01	240
低脂肪チーズ	TS	15	a	2.5	102	84.17	0.22	240
プラスチック								
PA66	KF	16	c	1	190	0.2024	0.007	40
PET	KF	16	c	2	180	0.0501	0.001	40
ABS	KF	16	c	1	170	0.2416	0.001	40

TS: オーブン法　KF: 電量 Karl Fischer 滴定

下記の情報が、お客様のニーズに合っていることをご確認ください。メトラー・トレドはメソッドの使用に関して一切責任を負いません。また安全や警告に関する情報はご遵守ください。

ハロゲン水分計

ハロゲン水分計	サンプルの準備	サンプル重量 [g]	乾燥プログラム	設定温度 [°C]	スイッチオフ基準	結果平均 [水分 %]	標準偏差	測定時間 [分]
HR83	1	1	STD	105	5	1.68	0.03	6
HR83	1	3	STD	130	5	11.81	0.05	8
HR83	1	4	STD	105	5	11.37	0.06	30
HR83	1	4	R	130	3	11.63	0.07	8
HB43-S	2	2	R	130	3	88.86	0.05	5
HB43-S	3	3	STD	110	3	15.11	0.09	5
HB43-S	4	3	STD	150	3	75.04	0.10	15
HB43-S	5	5	STD	150	3	11.34	0.08	15
HB43-S	1	1	STD	100	3	3.05	0.06	4
HB43-S	6	5	STD	135	3	1.06	0.03	6
HB43-S	1	2.5	R	130	3	84.17	0.05	15
HR83	7	30	ST	160	5	0.204	0.002	20
HR83	7	30	ST	160	5	0.048	0.002	9
HR83	7	30	ST	130	5	0.243	0.003	19

R: 高速乾燥　STD: 標準乾燥　ST: ステップ乾燥

表についての説明

サンプルの処理方法 (ハロゲン水分計)	**1**	サンプルを混ぜ合わせ、スパチュラを使用してサンプル皿に均等に広げてください。
	2	サンプルを混ぜ合わせ、ピペットを使用してファイバーフィルタに均等に滴下してください。
	3	サンプルが室温まで温まってから、サンプル皿に均等に広げてください。
	4	サンプルを均一にし、混ぜ合わせ、スパチュラを使用してファイバーフィルタに均等に広げ、もう一つのフィルタで覆い、軽く押し下げてください。
	5	サンプルをすりつぶし、混ぜ合わせ、スパチュラを使用してサンプル皿に均等に広げてください。
	6	乳鉢の中でサンプルをすりつぶし、スパチュラを使用してサンプル皿に均等に広げてください。
	7	サンプルを混ぜ合わせ、サンプル皿に均等に広げてください。ステップ乾燥: 乾燥温度で 5 分、乾燥温度で 0 分、最終温度 (乾燥温度)。
サンプルの処理方法 (標準法)	**8**	秤量びん (乾燥器で 1 時間乾燥させ、さましたもの) を計量してください。サンプルを秤量びんに均等に広げ、計量し、乾燥器に入れてください。
	9	10 g の砂をのせた金属皿 (約 8 cm) 、ガラス製かくはん棒、ふたを乾燥器に入れ (103℃、30 分)乾燥し、デシケータ内でさました後、計量してください。サンプルを混ぜ合わせ、ピペットでサンプルを加え、計量した後、砂と混ぜ合わせ、30 分間ウォーターバス内で蒸発させてください。
	10	金属皿 (約 5 cm) とふたを乾燥器に入れ (102℃、1 時間)、デシケーター内でさまし、計量してください。サンプルが室温まで温まってから、混ぜ合わせ、滴下し、計量してください。

11 20 g の砂を入れた計量容器と、ガラス棒、ふたを乾燥器に入れ (102℃、1 時間)、デシケータでさまし、計量してください。サンプルを均一化し、混ぜ合わせ、添加し、計量し、砂と混ぜ合わせてください。

12 計量容器とふたを乾燥器で乾燥し (131℃、1 時間)、デシケーター内でさまし、計量してください。サンプルをすりつぶし、混ぜ合わせ、添加し、計量してください。

13 計量容器とふたを乾燥器で乾燥し (103℃、1 時間)、デシケーター内でさまし、計量してください。サンプルを混ぜ合わせ、添加し、計量してください。

14 計量容器とふたを乾燥器で乾燥し (102℃、1 時間)、デシケーター内でさまし、計量してください。乳鉢の中でサンプルをすりつぶし、混ぜ合わせ、添加し、計量してください。

15 10 g の砂を入れた計量容器と、ガラス棒、ふたを乾燥器に入れ (102℃、1 時間)、デシケーター内でさまし、計量してください。サンプルを混ぜ合わせ、添加し、計量し、砂ですりつぶしてください。

16 サンプルボトルを乾燥器で乾燥させ (100℃、1 時間)、デシケーター内でさまし、計量 (風袋) してください。サンプルを添加し、サンプルボトルを密閉してください。

手順

a サンプルを乾燥器で特定の時間乾燥させ、計量ボトルをデシケーター内で室温までさまし、計量してください。
b サンプルを乾燥器で特定の時間乾燥させ、デシケーター内でさまし、計量してください。質量が安定するまでこのプロセスを繰り返してください。
c サンプルの水分は設定した温度のオーブンから、窒素の流れを利用して滴定セルへ送られます。

4. 水分率測定の技術的比較

水分含量を測定するには、さまざまな測定方法があります。以下の表に、代表的な測定手法の紹介およびそれらの手法の長所と短所を記述します。

	乾燥オーブン法*	赤外線乾燥	ハロゲン乾燥*	マイクロ波乾燥
手順	乾燥熱重量分析	乾燥熱重量分析	乾燥熱重量分析	乾燥熱重量分析
測定方法	高温空気の対流によるサンプルの加熱。乾燥前後の質量の測定。	金属製放射器からの IR 放射の吸収による加熱。 乾燥中は継続的な質量測定。	ハロゲンランプからの IR 放射の吸収による加熱。 乾燥中は継続的な質量測定。	マイクロ波の吸収による加熱。乾燥前後の質量の測定。
長所	• よく利用される標準的手順 • サンプルに対する均等な加熱 • 複数のサンプルの同時計測が可能 • 容量の大きなサンプルにも対応可能	• 迅速測定 (通常は 5 ～ 15 分) • 容量の大きなサンプルにも対応可能 • シンプル操作 • コンパクトな機器	• 適切な温度管理 • サンプルに対する均等な加熱 • 優れたコールド/ウォームスタート特性 • 迅速測定 (通常は 3 ～ 10 分) • 容量の大きなサンプルにも対応可能 • シンプル操作 • コンパクトな機器	• 非常に高速 (通常は 2 ～ 5 分) • 容量の大きなサンプルにも対応可能
短所	• 計測時間が非常に長い (数時間) • 水以外の物質も蒸発する可能性あり • 技術者による操作が必要。エラーが発生しやすい	• 水以外の物質も蒸発する可能性あり • 温度コントロールが困難	• 水以外の物質も蒸発する可能性あり	• 水分含量が低い物質には適さない • 温度確認が高頻度で必要 • 水以外の物質も蒸発する可能性あり

Karl Fischer 滴定*	水素化カルシウム	マイクロ波スペクトロスコピー法	赤外線スペクトロスコピー法	屈折率測定*
化学反応	化学反応	スペクトロスコピー法	スペクトロスコピー法	光学式
よう素の滴定により、水を定量する方法です。よう素の消費量はサンプルの水量に比例します。	水に反応して水素が発生します。水素の量は水の量に比例し、圧力の変化として、水素電極を使用して計測します。	マイクロ波放射の吸収/反射の計測	IR 放射の吸収/反射の測定	屈折率の計測
• 標準法 • 水に対して選択的 • 非常に低い水レベルに適している	• 水に対して選択的 • 比較的高速 (15 – 30 分)	• 非常に短い計測時間 (1 分未満) • オンライン計測が可能	• 非常に短い計測時間 (1 分未満) • オンライン計測が可能	• 高速な手順 • 簡単測定 • 可動性
• 試薬とラボが必要 • 技術者によるオペレーションが必要	• 計測が不正確になりやすい • 試薬が必要	• 物質ごとの校正が必要 • 密度および粒子サイズに依存します	• 物質ごとの校正が必要 • サンプル表面水分の計測のみ • 温度と粒子サイズに依存する	• 少数の物質 (砂糖水など) にのみ適しています。

* メトラー・トレドでは、この手法の機器を提供しています。

5. 技術用語

水分 (水分含量): 乾燥熱重量法において、水分には、加熱中に揮発して原料の質量の低下を生じさせるすべての物質を含みます。これには水に加えて、アルコールや分解性物質が含まれます。乾燥熱重量測定法 (オーブン法、赤外線を使用した乾燥、ハロゲンおよびマイクロ波) を使用している場合、水と揮発性の高い成分との間で区別が設けられることはありません。

灰分量: 固体物質と液体物質とで構成された混合物の固体部分のことです。

乾燥熱重量分析/乾燥熱重量水分率測定: 乾燥熱重量法は計量/乾燥法で、質量が安定するまで (または定義された時間まで) サンプルを乾燥させます。質量の変化は蒸発した水分量として解釈されます。

> 注記： 物質が水に加えて他の揮発性成分を含んでいる場合、測定結果を含水量と表現することはできません。しかし、そのようなサンプルの含水量を知っていれば (例: 水に対して選択的な Karl Fischer 滴定を使用)、乾燥熱重量法 (例: ハロゲン乾燥) を使用し、適切な測定条件を選択することで、この値を測定することができます。

標準法: (法令などで定められた) 水分含量を決定する測定方法です。使用される標準法の種類によって、異なる成分 (水、その他の揮発性物質) を測定することができます。

オーブン法: サンプルの水分含量を決定する乾燥熱重量法です。サンプルは乾燥器内で、規定の時間、一定の温度で乾燥します。水分含量は、乾燥前後の重量の差から算出されます。この手順はさまざまな法令、ガイドラインに取り入れられています (スイス食品法、USP[1] など)

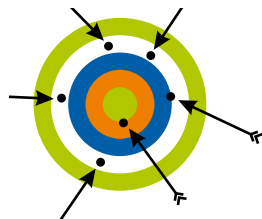
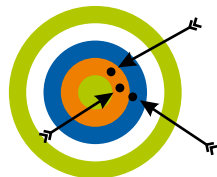
乾燥レベル: サンプルの乾燥レベルは、単位時間 (スイッチオフ基準) あたりの重量の減少 (Δ g) 量で、開始時の重量は常に同じであると仮定しています。

[1] USP 米国薬局方: 乾燥による損失 [USP<731>]

メソッド: メソッドとは正確な結果を得るための測定条件を記述したものです。これには、機器設定、測定条件設定、およびサンプルの処理方法とフィード方法など、すべての必要なステップが含まれます。

赤外線 (放射): 赤外線は電磁波 (780 nm ～ 1 mm) で、電磁スペクトルでは可視光線 (380 ～ 780 nm) の後にくるものです。人間はこれらの光線を見ることはできませんが、暖かさで感じることができます。

正確さ: 質に関する用語で、測定の体系的偏差の評価を示します。一連の測定値の期待値 (平均値) が、測定される物体の真の値にどの程度一致するかを表します ([ISO[2] 5725] 3.7)。

> 注記: 正確さを評価できるのは、いくつかの測定値および認定された正しい基準値がある場合のみです。

精密さ: 質に関する用語で、測定の平均変動の評価を示します。規定された条件下で得られた個々の測定値が、互いにどの程度一致しているかを示します ([ISO1) 5725] 3.12)。
精密さはふぞろいの偏差の分布によって決まり、測定変数の真の値 (正確さ) には関連していません。

例: めったに逸脱することのない測定値を提供する測定機器の能力。

> 注記: 精密さを評価できるのは、いくつかの測定値がある場合のみです。

繰り返し性: 同一の測定条件で行われた、同一の測定量に対する一連の測定結果が、互いにどの程度一致しているかを表します。

一連の測定は、1 人の検査者が、同じメソッドを使用して、同じ位置で (サンプル皿)、同じ設置場所で、一定の周囲条件の下、中断なしに行われる必要があります。一連の測定の標準偏差は、繰り返し性の値を表すのに適した測定値です。繰

[2] ISO 国際標準化機構

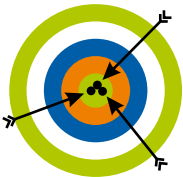
り返し性は、水分計によってのみ決定するものではなく、周囲条件 (通風、温度変動、振動)、サンプル、サンプルの準備の一貫性によっても影響を受けます。

平均値:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

xi = 一連の測定の i 番目の結果
N: 測定回数、通常は 10

標準偏差は、繰り返し性を表す手段として使用されます。

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

精度: 質に関する名称で、試験結果が基準値にどの程度近いかを表します。基準値は、定義または協定によって、実際の値であったり期待値であったりします [DIN[3] 55350-13]。
繰り返し行われる測定における精度には、正確さおよび精密さが求められます。これは、必ずしも個々の測定に適用されるわけではありません。

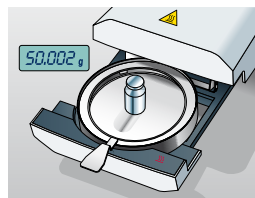
再現性: 個々の測定が以下のパラメータに関して異なった条件で行われた場合でも、測定された同じ変数に対する測定値同士がどの程度近いかを示します。
- 測定プロセス
- オブザーバー
- 測定機器
- 測定場所
- 使用条件
- 時間

3) DIN ドイツ規格協会

機器の適格性評価: 機器または技術が目的とする用途に適合していることを確認し文書化します。機器の適格性評価（EQ)では、以下の各段階が実施されます。設計時適格性評価 (DQ)、据付時適格性評価 (IQ)、稼動時適格性評価 (OQ)、稼動性能適格性評価 (PQ)、および維持のための適格性評価 (MQ)。

DQ: 機器仕様に対する要件の定義、および意思決定プロセスの文書化。
IQ: 機器が発注された仕様に対応していること、および機器が適正に設置され、周囲環境が使用に適していることについての保証および文書化。
OQ: 機器が定義した仕様に準拠して機能していることに関する文書化。
PQ: 機器が日常使用の要件や仕様を満たしていることに関する文書化。
MQ: 計画的なメンテナンス、定期校正、機器の手入れ、およびユーザー研修に必要なすべての手法に関する説明および文書です。

検証バリデーション: 機器 (またはメソッド) が期待されている結果を出すことを示す証拠の提供、およびその証拠に関する文書。

校正 (検査): いかなる変化 (調整) も無い特定の測定条件下での、測定変数に対する測定値と真の値との間の偏差を決定。

調整: 測定を正確に行うための測定機器の調整: まず測定値と真の値 (校正) との間のずれを確認し、その後調整を行います。

6. 索引

ま

ら

7. 参考文献

Berliner M. A.、Feuchtemessung、VEB Verlag Berlin、1980

Krahl T.、Schnellbestimmer für Materialfeuchte und Wassergehalt、Goltze、Göttingen、1994

Lück W.、Feuchtigkeit. Grundlagen、Messung、Regelung、Oldenbourg Verlag、Munich、1964

Nater R.、**Reichmuth A.**、**Schwartz R.**、**Borys M.**、**Zervos P.**、Wägelexikon、Springer Verlag 2008

Schubnell M.、 Methodenentwicklung in der thermischen Analyse: Teil 1、UserCom 1/2005、METTLER TOLEDO、2005

Schubnell M.、Methodenentwicklung in der thermischen Analyse: Teil 2、UserCom 2/2005、METTLER TOLEDO、2005

Wagner M.、Bestimmung der Adsorption/Desorption von Feuchtigkeit und pharmazeutischen Substanzen、UserCom 1/2005、METTLER TOLEDO、2005

Wernecke R.、Industrielle Feuchtemessung、Wiley、Weinheim、2003

Schweizerisches Lebensmittelbuch、Bundesamt für Gesundheit、Abteilung Lebensmittelsicherheit、Berne

Wägefibel、Richtiges Wägen mit Laborwaagen、METTLER TOLEDO、2008

Methoden der Feuchtegehaltsbestimmung、METTLER TOLEDO、2002

Validation of Titration Methods、METTLER TOLEDO、1997

Guidelines for Result Check、Method Validation and Instrument Certification、METTLER TOLEDO、1997

8. アクセサリ

HB43-S / HS153 / HX204	品番	備考
サンプルの取り扱い (Ø 90 mm)		
アルミニウム製サンプル皿、HA-D90	13865	80 枚入
アルミニウム製プロフェッショナルサンプル皿 (超強力)	11113863	80 枚入
密閉可能サンプル皿、HA CAGE (大型サンプル用金めっき皿)	214695	1 個
ファイバーパッド、HA-F1	214464	100 枚入
プリンタ		
プリンタ RS-P42	229265	
プリンタ RS-P25	11124300	
プリンタ用紙 (RP-45)	90002328	20 巻/セット
プリンタ用紙 (粘着式) (RP-45/LABEL)	90002337	10 巻/セット
カラーインクリボン (ERC-09B)	90002321	5 個/セット
品質マネジメント		
HA-ETCC 温度調整 (校正) セット (校正証明書付き) (HX/HS)	30020851	20 巻/セット
HA-TCC 温度調整 (校正) セット (校正証明書付き) (HB/MJ/HR/HG)	214528	10 巻/セット
cSmartCal 水分計検査用物質 (校正済, 24個入り)	30005791	5 個/セット
cSmartCal 水分計検査用物質 (校正済, 12個入り)	30005793	
SmartCal 水分計検査用物質 (24個入り)	30005790	40 ～ 200℃
SmartCal 水分計検査用物質 (12個入り)	30005792	
StarterPac cSmartCal (accessories, protocols, 12個入り)	30005918	
HX調整用分銅、200 g 校正証明書付	11119532	
HS 調整用分銅、100 g 校正証明書付	11119531	
HB/MJ 調整用分銅、20 g 校正証明書付	11119529	
付属品		
HX/HS ターミナル保護カバー	30003957	1 枚
耐薬品性保護カバー HB43-S 用	11113363	2 枚入
HX/HS ターミナルスタンド	30018474	1 枚
HX/HS 用 ダストフィルター	30020838	50 枚入り
HX/HS　プリンタサポート台	30066692	1 枚